

**Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe
aus Thiodiphenylamin
und Methylthiodiphenylamin**

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

HEINZ REMBOLD

aus Säckingen (Baden)

Juris-Verlag Zürich

1960

1958

**Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe
aus Thiodiphenylamin
und Methylthiodiphenylamin**

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

HEINZ REMBOLD

aus Säckingen (Baden)

Juris-Verlag Zürich

1960

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag des
Herrn Professors Dr. R. Wizinger und des Herrn Privat-Dozenten Dr. H. Zollinger.

Basel, den 8.7.1958

Prof. Dr. Kuno Meyer

Dekan

Herrn Heinz Rembold wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Basel am 8.7.1958 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner
am 8.7.1958 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche
Arbeit mit dem Titel:

"Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe aus Thiodiphenylamin
und Methylthiodiphenylamin"

kann eingesehen werden

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel
2. in der Universitätsbibliothek
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern



Meinen lieben Eltern



Digitized by the Internet Archive
in 2026

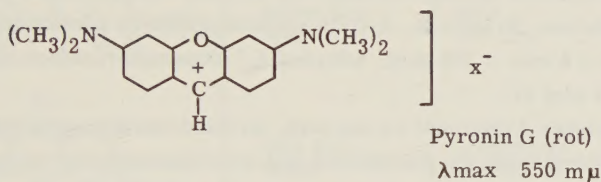
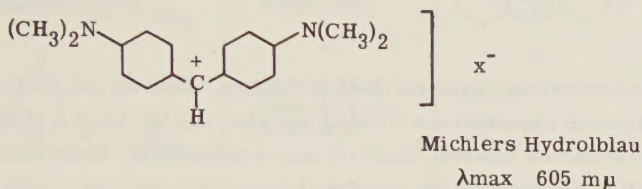
Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Robert Wizinger

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sage ich meinen allerherzlichsten Dank für seine stete Hilfsbereitschaft und sein freundliches Wohlwollen.

THEORETISCHER TEIL

Bei Ringschlüssen, die man mit Hilfe von Heteroatomen in Farbstoffmolekülen vornimmt, treten oft auffallende Farbveränderungen ein. Erwähnt sei als Beispiel der Uebergang vom Michlerschen Hydrolblau zum Pyronin G, wo der Ringschluss mit Auxochrom wirkendem Sauerstoff in ortho-Stellung zum Carbeniumchromophor einen Farbumschlag von blau nach rot bewirkt.

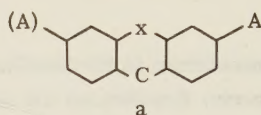


Hierher gehört auch der Uebergang vom Bindschedlers Grün (λ_{max} 726 m μ) zum Methylenblau (λ_{max} 668 m μ) u. a. Allgemein lässt sich sagen, dass solche Ringschlüsse mit einem Auxochrom in ortho-Stellung zu einem Chromophor stets hypsochrom wirken (1). Eine Deutung dieses Phänomens an Hand der Resonanztheorie sowie verschiedener moderner physikalischer Modellvorstellungen der Elektronenverteilung im Molekül wurde versucht^{*)}. (2), (3), (4), (5). Nun lässt sich ein Ringschluss auch mit einem zweiten Chromophor statt mit einem Auxochrom denken. Zwei weitere Möglichkeiten ergeben sich bei der Betrachtung der entgegengesetzt analogen Fälle, sodass wir rein formal vier Typen von solchen Ringschlüssen unterscheiden können, welche sich an Hand folgender zwei Formelskelette veranschaulichen lassen:

1. Ringschluss durch Besetzen von x in Formelskelett a mit auxochromen Gruppen.
 Die optische Wirkung ist hypsochrom.

2. In der unverkürzten Fassung wird dieser Effekt noch ausführlicher besprochen.

2. Ringschluss durch Besetzen von x in Formelskelett a mit chromophoren Gruppen.

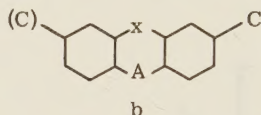


A = Auxochrom

C = Chromophor

3. Ringschluss durch Besetzen von x in Formelskelett b mit chromophoren Gruppen.

4. Ringschluss durch Besetzen von x in Formelskelett b mit auxochromen Gruppen.



A = Auxochrom

C = Chromophor

Aus bisher bekanntem Material lässt sich sagen, dass wir im Falle 3 im allgemeinen ebenfalls eine hypsochrome Wirkung erzielen und bei 2 und 4 jeweils bathochrome Effekte erwarten müssen. Doch ist eine systematische Untersuchung bisher noch nicht erfolgt. Ein Beispiel für den Fall 2 haben wir etwa dann, wenn wir mit Auxochromen substituierte Benzophenonderivate mit den entsprechenden Anthrachinonkörpern vergleichen. So ist z.B. 4,4'-Dioxybenzophenon in alkoholischer Natronlauge noch farblos ($\lambda_{\max} = 358 \text{ m}\mu$), während 2,7-Dioxyanthrachinon sich eosinrot ($\lambda_{\max} = 520 \text{ m}\mu$) löst (6).

Gegenstand dieser Arbeit soll es nun sein, an Hand des Schwefelringschlusses, d.h. an Hand des Vergleichs von Farbstoffen mit dem Diphenylaminrest mit denen des Thiodiphenylaminrestes die Verhältnisse, wie sie im Fall 4 vorliegen, näher zu erläutern. Sehr auffallend sind schon die Farbvertiefungen, die wir etwa beim Uebergang vom p-Nitrodiphenylamin zum 3-Nitrophenoxazin und 3-Nitrothiodiphenylamin und bei den entsprechenden Disubstitutionsprodukten beobachten (Tabelle 1). Hier erfolgte wie bei Fall 4 Ringschluss mit einer auxochrom wirkenden Gruppe in ortho-Stellung zu einem schon vorhandenen Auxochrom.

In alkalischer Lösung sind die Effekte wesentlich stärker. Wir haben dort auf Grund der Salzbildung einen Elektronenausgleich zwischen einer Form mit dem wesentlich stärker wirksamen Azeniatiauxochrom (I) und der Nitronsäureform (II).

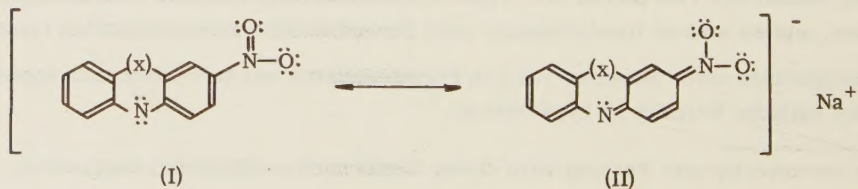
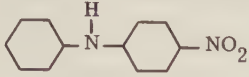
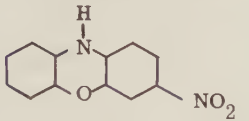
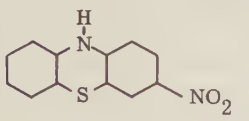
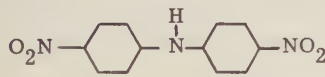
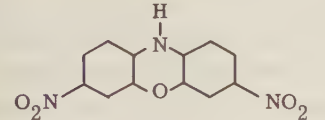
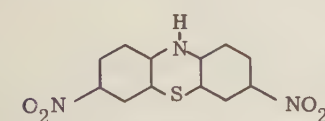


Tabelle 1

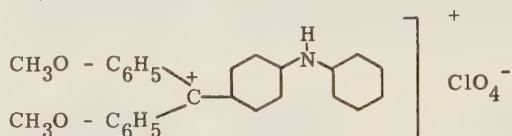
Verbindung	Aussehen im Festzustand	Farbe und Absorption in Alkohol	Farbe und Absorption in alkoh. NaOH
	hellgelbe Blättchen	zitronengelb 390 mμ	orange gelb 395 mμ
	braune, goldglänzende Nadelchen	orange gelb 450 mμ	violettblau 615 mμ
	dunkelviolette Mikrokristalle	orange 454 mμ	tiefblau 620 mμ
	gelbe Kristalle	gelb 402 mμ	rot 510 mμ
	rote Kristalle	orange gelb 462 mμ	bläulich grün 680 mμ
	dunkelbraune Kristalle	orange 466 mμ	bläulich grün 690 mμ

Die in einer früheren Arbeit von F. Kehrman und H. Goldstein (7) gegebenen Werte für einige Nitroderivate des Phenoxazins und Thiodiphenylamins weichen etwas, wahrscheinlich auf Grund der heute veralteten und umständlichen Messmethoden von den unsrigen ab^{*)}.

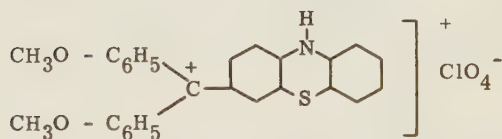
Durch einen Bericht von R. Wizinger und S. Chatterjee (8) über Triphenylmethanfarbstoffe, dargestellt durch Kondensation von aromatischen Ketonen mit Thio-

^{*)} An dieser Stelle sei Herrn Prof. H. Goldstein für die Ueberlassung der reinen Nitroderivate des Phenoxazins und Thiodiphenylamins herzlicher Dank ausgesprochen.

diphenylamin bzw. Phenoxazin, wurde das Problem der Farbvertiefung beim Ringschluss mit Auxochromen (Fall 4) neu aufgeworfen. Diese Farbstoffe zeigen nämlich ganz eigenartige Absorptionsverhältnisse. Gegenüber den Farbstoffen aus Diphenylamin wirkt bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin der Ringschluss durch -O- und -S- ausserordentlich stark farbvertiefend. Es wurden bathochrome Effekte bis zu 160 m μ beobachtet, wie z.B.

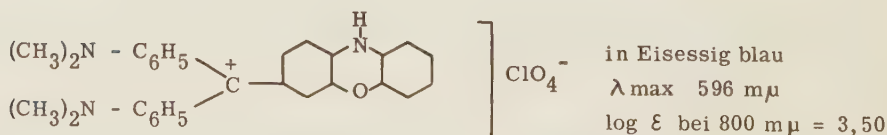
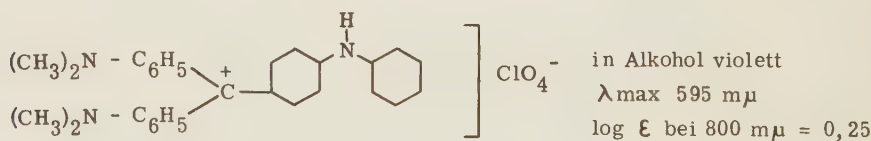


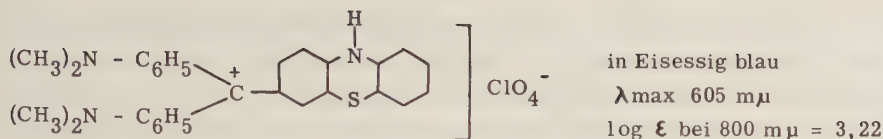
rotviolett, λ_{max} 554 m μ



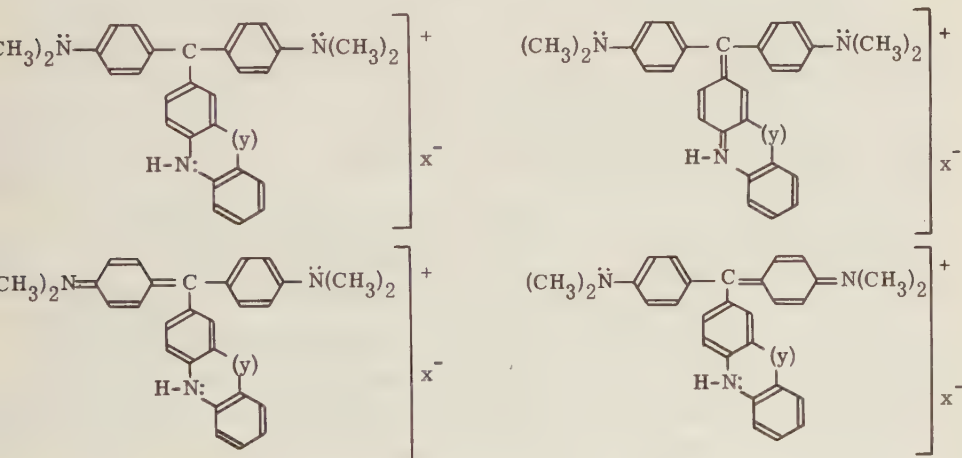
grün, λ_{max} 720 m μ

Dabei erscheint bei den Farbstoffen mit Ringschluss die langwellige Absorptionsbande auffallend verbreitert, der absteigende Ast reicht stets tief ins Ultrarot. Nur bei den Farbstoffen aus Michlers Keton ist die bathochrome Wirkung des Ringschlusses mit -O- und -S- sehr gering.





Immerhin ist auch hier bei den Farbstoffen aus Phenoxazin und Thiodiphenylamin eine starke Verbreiterung der langwelligen Absorptionsbande festzustellen, was durch die relativ hohen Werte von $\log \epsilon$ bei 800 m μ zum Ausdruck kommt. Nur tritt durch die Ueberlagerung einer steilen, kürzerwelligen Bande von weit grösserer Intensität das Maximum schon bei 600 m μ in Erscheinung. Diese Bande bei 600 m μ wird bei Betrachtung der Mesomerieverhältnisse der drei Farbstoffe aus Michlers Keton verständlich. Wie beim Kristallviolett (9) erfolgt, abgesehen von noch zahlreichen möglichen Zwischenstrukturen, die Verteilung der Elektronendichte nicht nur zwischen den beiden Dimethylaminogruppen über das zentrale Carbenium C hinweg, sondern zusätzlich noch zwischen diesen und der Aminogruppe, die dem Diphenylamin - bzw. Thiodiphenylamin - und Phenoxazinrest angehört. Folgende vier hauptsächlichen Extremzustände lassen sich formulieren:

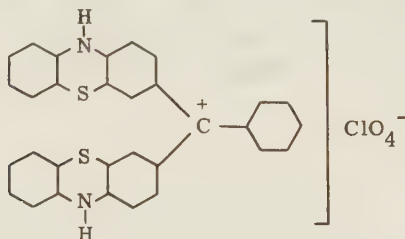


Selbstverständlich liegt die Folgerung nahe, dass die gemeinsame Hauptabsorptionsbande bei 600 m μ diesem mesomeren Elektronenausgleich entspricht. Die bei den beiden Farbstoffen mit Ringschluss vorliegende Absorption im langwelligen Gebiet folgt dann aus einer erweiterten Elektronenverteilung, welche über das ringschliessende

Heteroatom hin ermöglicht wird. Eine klare Deutung dieser Elektronenverteilung kann jedoch nicht erfolgen. Ausserdem erhebt sich zunächst die Frage, warum bei den Farbstoffen aus Michlers Keton der bathochrome Effekt nur so schwach ist. Aus diesem Grunde wurden die Verhältnisse an Hand weiterer Farbstoffe aus Thiodiphenylamin und N-Methylthiodiphenylamin näher untersucht.

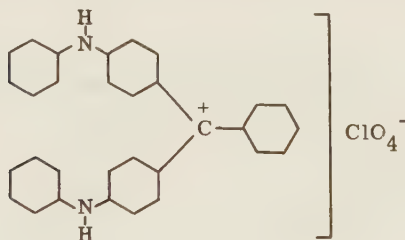
Die bisher besprochenen Farbsalze enthalten den Thiodiphenylaminrest nur einmal. Um die optische Wirkung des zweimaligen -S-Ringschlusses zu erfassen, wurden zunächst folgende vier symmetrischen Farbstoffe vom Malachitgrüntypus durch Kondensation mit Benzotrichlorid aufgebaut und die Absorptionsverhältnisse untersucht. Die Absorptionskurven der Farbstoffe II und IV (siehe Fig. 1 und 2) haben denselben Typus wie diejenige des Malachitgrüns. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Farbstoffen mit -S-Ringschluss (I und III).

Bis-3-Thiodiphenylamin-phenyl-carbenium-perchlorat (I)



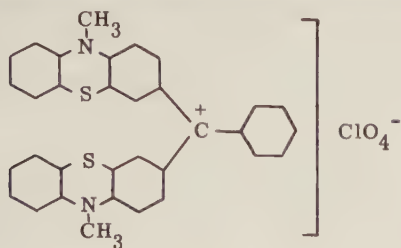
in Eisessig: grün
in Pyridin: violettblau
in alkohol. NaOH: violettblau
 $\lambda_{\max}$: (Eisessig) 440, 865 m μ
Smp.: 283 - 286° C (zersetzt)

4,4'-Phenylamino-triphenylcarbenium-perchlorat (II)



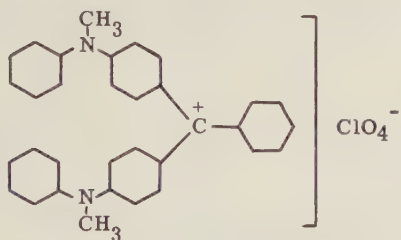
in Eisessig: blaugrün
in Pyridin: grün
in alkohol. NaOH: orangegelb
 $\lambda_{\max}$ (Eisessig): 444, 633 m μ
Smp.: 262 - 264° C (zersetzt)

Bis-3-(10-Methylthiodiphenylamin)-phenylcarbenium-perchlorat (III)



in Eisessig: grün
in Pyridin: violett
in alkohol. NaOH: blaurot
 $\lambda_{\max}$ (Eisessig): 446, 815 m μ
Smp.: über 300° C

4, 4'-Methylphenylamino-triphenyl-carbeniumperchlorat (IV)

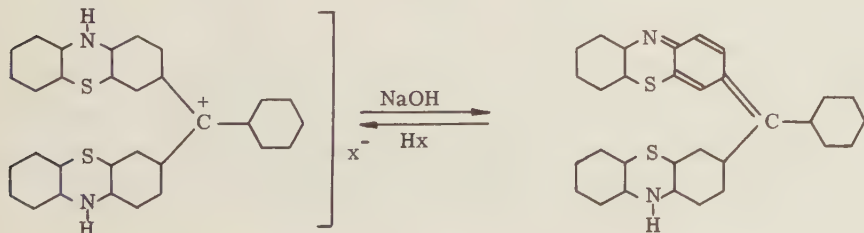


in Eisessig: blaugrün
in Pyridin: grün
in alkohol. NaOH: gelb
 $\lambda_{\max}$ (Eisessig) 436, 626 m μ
Smp.: 122° C (zersetzt)

Hier sind nicht nur die Hauptmaxima um die ungeheuren Beträge von rund 230 bzw. 190 m μ nach längeren Wellen hin verschoben, sondern es ist wiederum eine enorme Verbreiterung der Absorptionsbande eingetreten. Noch bei 950 m μ ist $\log \epsilon = 4,18$ bzw. 3,68.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, dass die Alkaliempfindlichkeit der Farbsalze nach dem Ringschluss sehr zugenommen hat. In Säuren und Nitromethan lösen sich die Farbstoffe grün, während bereits in wässrigem Alkohol die Farbe nach violett umschlägt.

Das violette Produkt lässt sich mit Benzol ausschütteln und kehrt nach Zugabe von Säure unter Wiederannahme der ursprünglichen grünen Farbe in die wässrig-alkoholische Phase zurück. Dies lässt auf eine Säureabspaltung bzw. Entmethylierung und Bildung eines chinoiden Produktes schliessen:



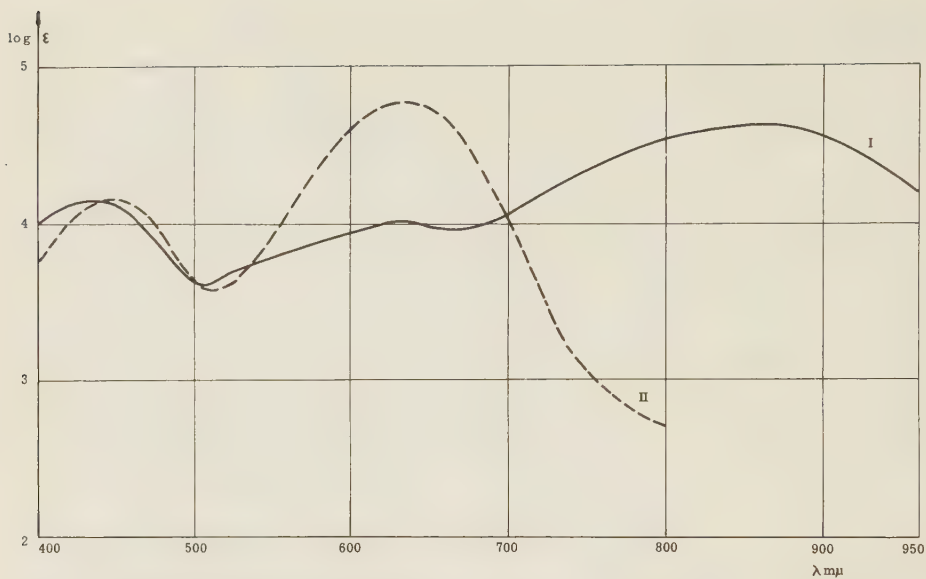


Fig. 1 Wirkung des Schwefelringschlusses beim Uebergang vom Malachitgrünanalogen des Diphenylamins (II) zu dem des Thiodiphenylamins (I).

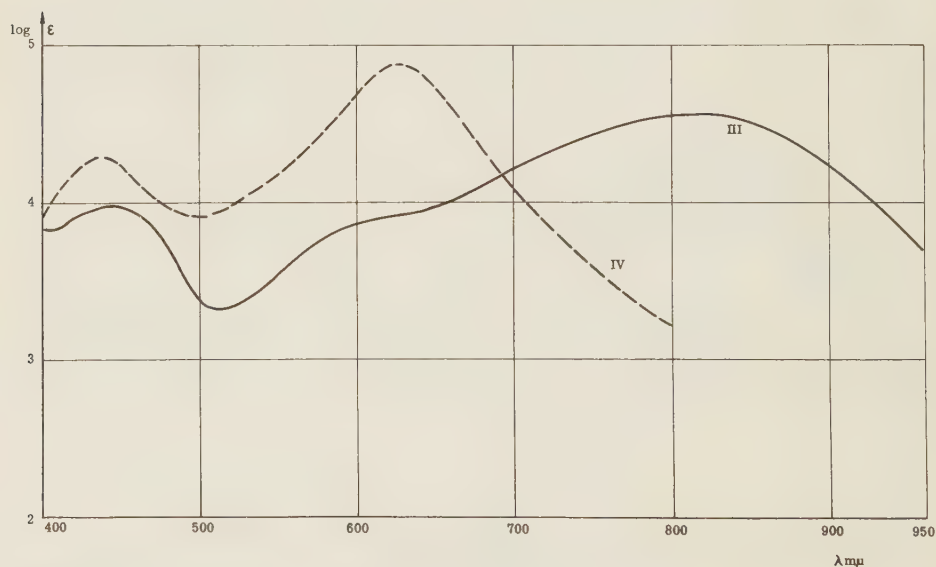
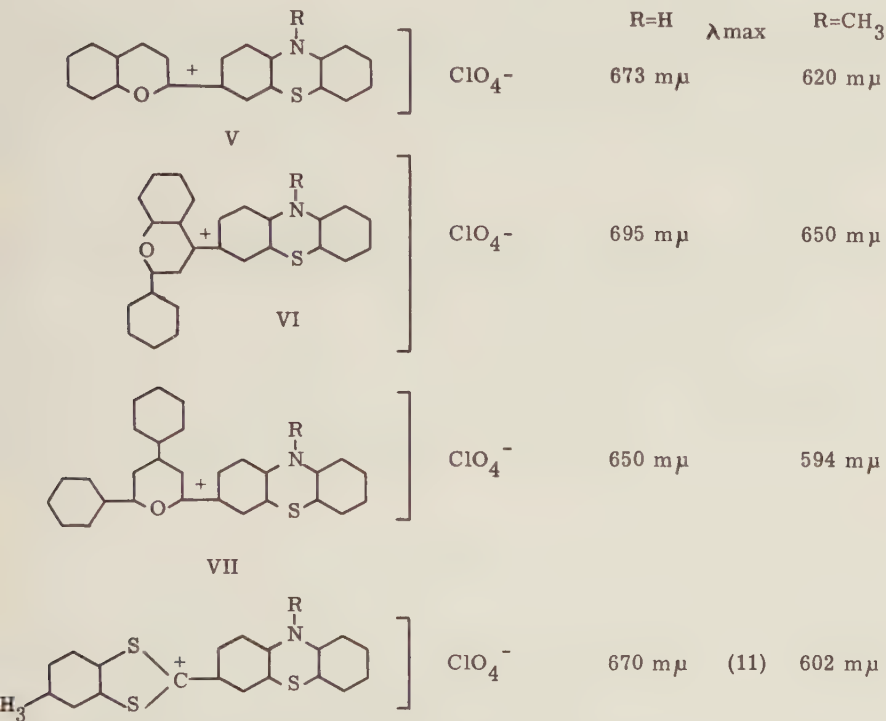
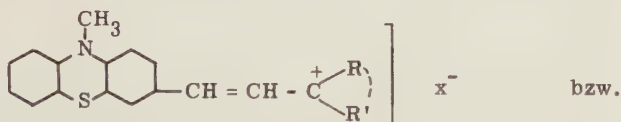


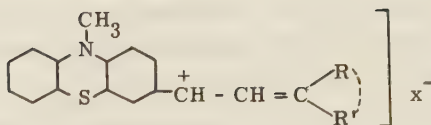
Fig. 2 Wirkung des Schwefelringschlusses beim Uebergang vom Malachitgrünanalogen des Methyl-diphenylamins (IV) zu dem des Methylthiodiphenylamins (III)

Ausserdem fällt auf, dass die Methylierung am Stickstoff bei III und IV deutlich hypsochrom wirkt, doch steht dieser Befund in Uebereinstimmung mit der allerdings fast allgemein übersehenen Regel, dass die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ weniger bathochrom wirkt als $-\text{N}^+\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$. Auf einige Beispiele in der Literatur sei hingewiesen (10).

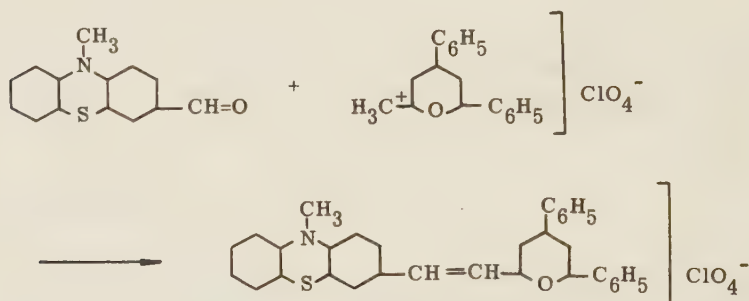


Mit Hilfe des bereits bekannten 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamins (12) wurden durch Kondensation mit Substanzen mit aktiver Methyl- bzw. Methylengruppe eine Anzahl unsymmetrischer Cyanine und Merocyanine dargestellt. Die unsymmetrischen Cyanine besitzen folgende allgemeine Struktur:



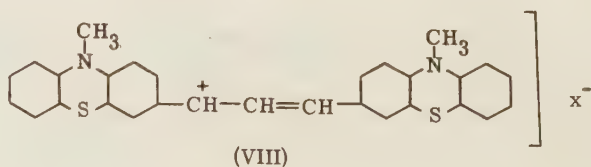


Unter dem variablen Endglied $-\text{C}^+ \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}' \end{array}$ sind heterocyclische Gruppen wechselnder Basizität, wie der Methylchinaldin-, Aethylbenzthiazol-, Benzopyryliumrest und andere zu verstehen z. B. :



Allgemein lässt sich über die Lage des Absorptionsmaximums solcher unsymmetrischer Cyanine sagen: Der Wert für λ_{max} fällt dann mit dem arithmetischen Mittel aus den Maxima der beiden symmetrischen Cyanine zusammen, wenn die beiden Endglieder des unsymmetrischen Cyanins denselben basizitätsverstärkenden Einfluss ausüben. Bei verschiedener Basizität der Endglieder sinkt normalerweise das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen ab und zwar umso mehr, je grösser der Unterschied der Basizitäten ist. (13), (14). Die Grösse der Abweichung oder Deviation gibt also ein Mass für die relative Basizität der verschiedenen Endglieder.

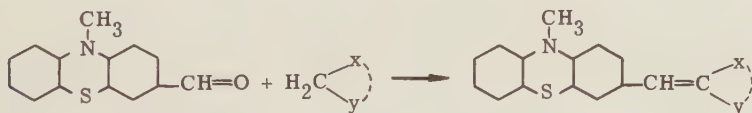
Die absoluten Werte der Deviationen der dargestellten unsymmetrischen Cyanine konnten leider nicht genau ermittelt werden, da auf Grund der leichten Zersetzlichkeit des symmetrischen Trimethins (VIII) der genaue Wert von λ_{max} nicht zu messen war. Die Darstellung des



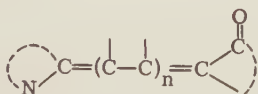
Farbsalzes wurde durch Kondensation von 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin mit dem entsprechenden Styrol bzw. der Zimtsäure versucht (15), welche letztere man leicht durch Kondensation des Aldehydes mit Malonsäure in Pyridin mit etwas Piperidin erhält. Löst man nun Aldehyd und Zimtsäure im molekularen Verhältnis in Essigsäureanhydrid und gibt zu der auf etwa 5° C abgekühlten Lösung einige Tropfen eines Gemisches von 5 ccm Eisessig, 3 ccm Acetanhydrid und 1 ccm 70%-iger Perchlorsäure, so erhält man eine intensiv grüne Lösung, welche sich bei Zimmertemperatur bald braunrot färbt. Vermutlich zerfällt das entstandene Trimethin unter Säureabspaltung auf Grund der geringen Basizität der Endgruppen. Eine Anzahl von Messversuchen ergab eine breite Absorptionsbande im langwelligen Gebiet, welche zwischen 800 und 950 m μ ein flaches Maximum besitzt.

Die Deviationen liessen sich daher nur ihrer Grössenordnung nach ermitteln, und so die dargestellten Farbsalze nach der Grösse der Basizitätsunterschiede ordnen. Dies zeigt Tab. 3. Unter b und c sind die Lösungsfarben in Eisessig und Pyridin, unter a die Absorptionsmaxima angegeben. Berechnet man die Deviationen für eine Lage des Maximums des symmetrischen Trimethins bei 850 m μ , dann erhält man verhältnismässig grosse Werte, was auch auf eine geringe Basizität des Methylthiodiphenylaminrestes schliessen lässt. Schwach basische Gruppen wie etwa der Benzo-pyryliumrest geben kleinere Abweichungen.

Die nach folgendem Reaktionsschema dargestellten Merocyanine finden sich in Tabelle 4.



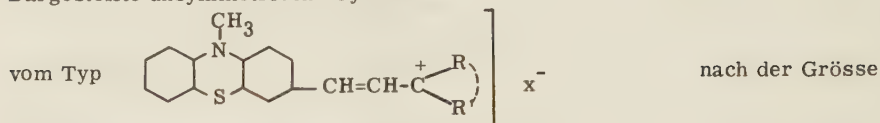
x und meist auch y sind dabei elektronensaugende Gruppe von der Art der Witt'schen Chromophore. Unter Merocyaninen im allgemeinen versteht man Farbstoffe folgender allgemeinen Form:



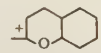
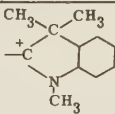
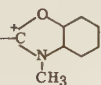
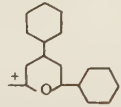
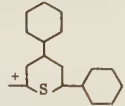
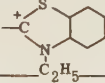
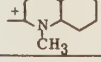
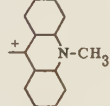
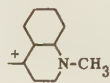
Die Stickstoff- und Carbonylenden des Amid-Resonanzsystems sind dabei oft in einen Ring eingeschlossen. Auch bei den Merocyaninen lässt sich nach L.G.S. Crooker (16) analog zu den Verhältnissen bei den unsymmetrischen Methinen fest-

Tabelle 3

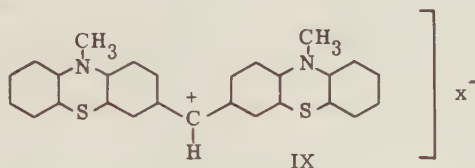
Dargestellte unsymmetrische Cyanine



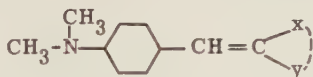
der Basizitätsunterschiede der Endglieder geordnet.

	$\lambda_{\max}$ (D) $m\mu$ a	Farbe in Eisessig b	Farbe in Pyridin c
	680 (17)	grün	goldgelb
	545 (97)	blauviolett	violett
	502 (109)	rot	blaurot
	635 (122)	blaugrün	grün
	652 (-)	grün	grün
	522 (164)	bläulich rot	violett
	514 (172)	blaurot	violett
	580 (187)	violettblau	blau
	510 (211)	blaurot	violett

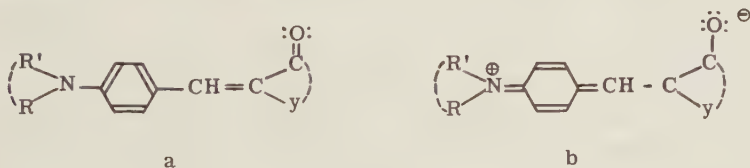
ellen, dass das Absorptionsmaximum meistens nicht in der Mitte zwischen dem des symmetrischen Cyanins und des entsprechenden sauren Methins liegt. Dies ist wiederum nur dann der Fall, wenn die über die Methinkette in Resonanz stehenden beiden Endgruppen denselben "elektronischen Wert", d.h. dieselbe Basizität besitzen. Leider ist eine grosse Zahl der symmetrischen, sauren Methine, die den in Tabelle 4 aufgeführten Merocyaninen entsprechen, noch unbekannt. Aus diesem Grunde konnte nur bei einem Teil der dargestellten Farbstoffe eine Reihenfolge nach der Verschiedenheit der Basizität der Endgruppen gegeben werden. Die Werte, die sich als Deviation, unter Bezugnahme auf einen Wert für $\lambda_{\max}$ von 750 m μ für das Analoge des Michler-chen Hydrolblaus (IX).



rechnen, sind in Klammern hinter den Absorptionsmaxima angegeben. Die zu un-
ren Merocyaninen verwandten p-Dimethylaminobenzylidenfarbstoffe der allgemeinen
struktur:



wurden von Brooker und Mitarbeitern (16) untersucht und die dabei gefundenen
Abweichungen auf die starke energetische Verschiedenheit der Strukturen a und
zurückgeführt.

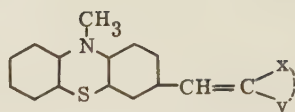


elektronenbindender, d.h. schwächer basisch der variable heterocyclische Rest

wird, desto mehr nähert sich der Energiegehalt von b demjenigen von a, wo-
die Abweichungen kleiner werden. Der chinoiden Zustand von b ist dann stärker

Tabelle 4

Dargestellte Merocyanine vom Typ



	λ max (D) (Alkohol)	Lösungsfarbe in a) Eisessig b) Alkohol	Lösungsfarbe in Pyridin
	444	a) gelb b) gelb	gelb
	460	a) gelb b) orangegelb	orange
	472 (129)	a) rot b) orange	orange
	472 (131)	a) rot b) gelborange	orangerot
	488 (137)	a) bläustichig rot b) bläustichig rot	bläustichig rot
	452 (209)	a) orangegelb b) gelborange	gelborange
	456	a) orange b) orange	orange
	472 (223)	a) orange b) orangegelb	gelborange
	452 (239)	a) gelborange b) gelb	orange
	582	a) violett b) blau (Benzol)	violett

an der Resonanz beteiligt. So ist die Deviation z.B. bei den Farbstoffen mit dem stärker elektronenbindenden Barbitursäurerest kleiner als bei dem Kondensationsprodukt mit Rhodaninsäure. Die von Brooker (16) gegebene Reihenfolge, in welcher die heterocyclischen Kerne nach abnehmendem elektronenbindendem Charakter, d.h. nach steigender Basizität geordnet sind, stimmt recht gut mit der Reihenfolge zusammen, welche von uns in Tabelle 4, so weit es möglich war, durch die Grössenordnung der Deviationen gegeben wurde.

Die Tatsache, dass die bathochrome Wirkung des ringschliessenden Schwefelbrückenatoms im Methylthiodiphenylaminrest auf eine auxochrome Wirkung, d.h. unter zur Verfügung stellen von Elektronen zustande kommt, wird nun aus folgender Überlegung klar: Vergleichen wir die Wirkung des Schwefelringschlusses in Tabelle 5, dann stellen wir fest, dass hier bei den Farbstoffen mit den schwächer basischen, d.h. saurer wirkenden heterocyclischen Kernen ein bathochromer Effekt zu bemerken ist. Ihre elektronensaugende Wirkung im Verhältnis zum Methylthiodiphenylaminrest ist noch so hinreichend gross, dass die polare Struktur im Sinne von b. noch in einem gewissen Grade am Resonanzausgleich teilnimmt.



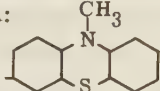
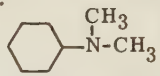
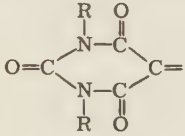
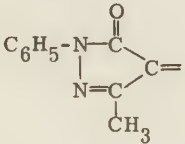
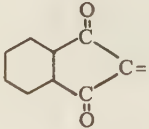
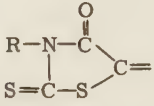
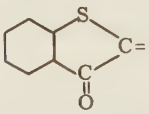
In diesem Fall ist einleuchtend, dass auch der Schwefel als Auxochrom, d.h. unter zur Verfügung stellen seiner Elektronen sich an der Resonanz beteiligt.

Bei den beiden letzten Farbstoffen in Tabelle 5 besitzen die beiden variablen heterocyclischen Kerne schon eine so hohe relative Basizität zum Methylthiodiphenylaminrest, dass entgegengesetzte Verhältnisse eintreten. Der Schwefelringschluss wirkt hypsochrom.

Auch die Ergebnisse, die in den Tabellen 6 und 7 dargestellt sind, lassen sich nach demselben Gesichtspunkt deuten. Leider gelang es nicht, die in Tabelle 6 gegebene Reihe mit basischeren heterocyclischen Carbonylverbindungen wie Methylchinolon, Methylacridon und anderen zu vervollständigen. Die Kondensationsversuche führten zu keinem Erfolg. Ebenso wäre noch zu wünschen, dass für einen letzten exakten Vergleich die Tabelle 7 durch die analogen Farbsalze mit dem Methylthiodiphenylaminrest erweitert würde, doch wird, was die Wirkung des Schwefelringschlusses betrifft, sich keine wesentliche Veränderung des Bildes ergeben. Auffallend ist, dass bei den Pyryliumsalzen (Tab. 6) der Schwefelringschluss noch einen deutlichen bathochromen Effekt

Tabelle 5

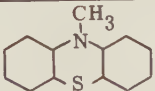
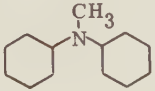
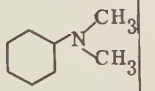
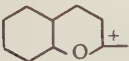
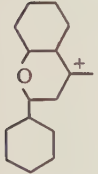
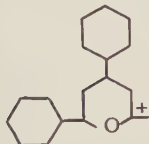
Der Schwefelringschluss bei Merocyaninen des Typus  C=CH-A

	A: 	A: 	ΔR
	473 m μ (R = H)	466 m μ (R = C ₂ H ₅)	+ 7 m μ
	472 m μ	467 m μ	+ 5 m μ
	488 m μ	481 m μ	+ 7 m μ
	452 m μ (R = H)	466 m μ (R = C ₂ H ₅)	-14 m μ
	472 m μ	492 m μ	-21 m μ

bewirkte, während bei den vinylhomologen, unsymmetrischen Cyaninen (Tab. 7) der Effekt nur noch bei den ganz schwach basischen Endgruppen zu beobachten ist. Bei zunehmender Basizität der Endglieder ergeben sich sogar schwach hypsochrome Effekte. In der Benzopyryliumreihe hat die Einschubung einer Vinylengruppe zwischen Benzopyryliumsystem und Dimethylaminophenylgruppe einen bathochromen Effekt von 97 m μ zur Folge. Die Einführung einer Doppelbindung zwischen Benzopyryliumsystem und Methylthiodiphenylaminogruppe erzeugt nur eine Farbvertiefung von 60 m μ . Dies

deutet, dass die Deviation in der Methylthiodiphenylaminreihe 37 mμ grösser ist, als in der Dimethylaminophenylreihe. Das gleiche Bild treffen wir bei den Farbsalzen der 4,6-Diphenylpyryliumreihe. Hier nimmt die Deviation in der Methylthiodiphenylaminreihe um 41 mμ zu. Der Diphenylpyryliumrest ist stärker basisch als der Benzopyryliumrest. Dies ist der Grund für den Rückgang des Vinylensprungs. Bei unsymmetrischen Cyaninen mit noch stärker basischen Endgliedern ist zu erwarten, dass die Deviationen noch grösser und damit die Vinylensprünge immer kleiner werden, wegen der geringen Basizität der Methylthiodiphenylamingruppe.

Tabelle 6

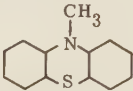
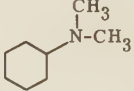
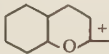
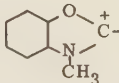
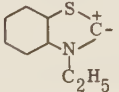
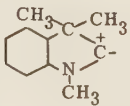
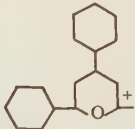
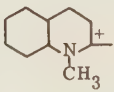
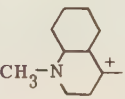
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+ - \text{A} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} \right] \text{X}^-$	A:		
$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \right]$			
	620 mμ	537 mμ	538 mμ
	650 mμ	589 mμ	588 mμ
	594 mμ	---	563 mμ

Da der Dimethylaminophenylrest stärker basisch ist als der Methylthiodiphenylaminrest, ist in der Dimethylaminophenylreihe die Unsymmetrie nicht so stark, d.h. die Resonanzform b ist energetisch begünstigter als in der Reihe mit dem Methylthiodiphenylaminrest.



Damit sind bei den Farbstoffen mit dem Dimethylaminophenylrest die Deviationen geringer und die Vinylensprünge grösser. So kommt es, dass die Dimethylaminophenylreihe gewissermassen überholen kann. Die Werte für die Differenz von $\lambda_{\max}$ in Tabelle 7 werden bei variablen Endgliedern mit zunehmender Basizität negativ. Freilich können auch noch sterische Einflüsse und Feldeffekte kleine Abweichungen hervorrufen, doch gilt im allgemeinen diese Regel.

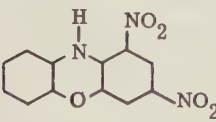
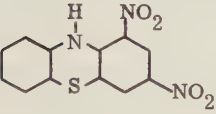
Tabelle 7

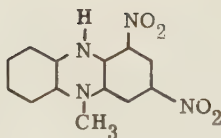
$\left[\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^+ - \text{CH} = \text{CH} - \text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \right] \quad \text{x}^-$			
$\left[\begin{array}{c} \text{R}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array} \right]$	A :  ΔR 		
	680 m μ	+ 45 m μ	635 m μ
	502 m μ	+ 8 m μ	496 m μ
	522 m μ	- 2 m μ	524 m μ
	545 m μ	- 5 m μ	550 m μ
	635 m μ	- 10 m μ	645 m μ
	514 m μ	- 11 m μ	525 m μ
	510 m μ	- 35 m μ	545 m μ

Ueber die optische Wirkung des Schwefelringschlusses im allgemeinen kann folgendes gesagt werden:

Es geht aus den in dieser Arbeit dargestellten Beispielen unterschiedslos hervor, dass der bathochrome Effekt beim Schwefelringschluss in Farbstoffen mit Thiodiphenylamin umso grösser ist, je stärker die elektronensaugende Tendenz des in p-Stellung zur Aminogruppe stehenden Chromophors ist. Die von R. Wizinger und S. Chatterjee festgestellten unterschiedlichen Effekte bei den Kondensationsprodukten mit Benzophenon und seinen Derivaten (8) bestätigen diese Aussage. Bei den Farbstoffen aus Michlers Keton war kaum mehr eine Verschiebung des Maximums festzustellen, während diese bei den Farbstoffen mit Benzophenon und p-Methoxybenzophenon am stärksten war.

Die bei den Malchitgrünanalogen (s. S. 13) beobachtete Vergrösserung der Alkaliempfindlichkeit ist wahrscheinlich auch auf die mit dem Schwefelringschluss verbundene Abnahme der Basizität zurückzuführen, doch sollte die Frage noch durch exakte Basizitätsmessungen gelöst werden. Dieselbe Zunahme der Alkaliempfindlichkeit lässt sich auch deutlich bei den Kondensationsprodukten von Thiodiphenylamin und Phenoxazin mit Benzophenon beobachten. Diese spalten schon in Alkohol Säure ab, während das analoge Produkt mit Diphenylamin in alkoholischer Lösung beständig ist. Wünschenswert wäre nun noch die Darstellung von weiteren Farbstoffen, bei denen der Ringschluss statt mit Schwefel oder Sauerstoff mit noch stärkeren Auxochromen, wie etwa der Imino- bzw. Methyliminogruppe vorgenommen wird. Da diese Gruppen weit stärkere Auxochrome darstellen, als Schwefel und Sauerstoff, müssten die bathochromen Effekte noch viel grösser sein. Bis jetzt ist in der Literatur nur ein einziges Beispiel bekannt, welches hierauf hinweist (7). Beim Vergleich der 1,3-Dinitroderivate des Phenoxazins, Thiodiphenylamins und Methylidihydrophenazins ergeben sich deutliche Farbvertiefungen. In alkalischer Lösung sind die Absorptionsverhältnisse wie folgt:

	Lösungsfarbe	Absorptionsmaxima
	violettblau	502, 534 mμ
	violettblau	520, 595 mμ



Lösungsfarbe

Absorptionsmaxima

tiefblau

538, 581, >600 mμ

Da die Derivate des Dihydrophenazins ziemlich unbeständig sind, empfehlen sich eventuelle Versuche mit dem etwas stabileren Methyl Dihydrophenazin.

Zusammenfassung

1. Die Malachitgrünanalogen des Thiodiphenylamins und des 10-Methylthiodiphenylamins wurden neu dargestellt und ihre Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet mit den entsprechenden Farbsalzen ohne Schwefelringschluss verglichen. Die beim Schwefelringschluss festgestellten bathochromen Effekte von mehr als einer halben Spektralbreite sind die stärksten bisher beobachteten.
2. Die Absorptionsspektren der 3-Nitro- und 3,7-Dinitroderivate des Thiodiphenylamins und Phenoxazins wurden nachgemessen und mit den Spektren der analogen Nitrokörper des Diphenylamins verglichen. Die bathochromen Effekte betrugen 60 - 65 mμ, in alkalischer Lösung 170 - 225 mμ.
3. Durch Kondensation von 10-Methylthiodiphenylamin mit einigen Pyronderivaten wurde festgestellt, dass die Einführung einer Methylgruppe in den Thiodiphenylaminrest bei Farbsalzen dieser Art einen hypsochromen Effekt von 40 - 45 mμ bewirkt.
4. Durch Kondensation mit 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin wurde eine Reihe von unsymmetrischen Cyaninen dargestellt und ihre Absorptionsspektren mit entsprechenden Kondensationsprodukten aus p-Dimethylaminobenzaldehyd verglichen.
5. Es wurde durch Kondensation von 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin mit Verbindungen, die aktive Methylgruppen enthalten, eine Reihe von Merocyaninen dargestellt.
6. Die Thiodiphenylamingruppe und Methylthiodiphenylamingruppe wirkt weniger basisitätsverstärkend als die entsprechende Gruppe ohne Schwefelringschluss.
7. Beim gegenwärtigen Stand der Erkenntnis lässt sich sagen, dass der bathochrome Effekt beim Ringschluss mit einem auxochrom wirkenden Schwefelbrückenatom abhängig ist von der Stärke des in p-Stellung zur Aminogruppe stehenden Chromophors.

EXPERIMENTELLER TEIL

Im folgenden wird ein knapper Ueberblick über das neugeschaffene Material gegeben. Zum Nacharbeiten empfiehlt sich Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung.

Die Absorptionskurven sämtlicher Farbstoffe wurden mit dem Beckmann-Spektralphotometer Modell DU aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

A. Ausgangsprodukte

Thiodiphenylamin: Nach J. Lannung, Arch. Pharmaz. 48, 141 (1941).

N-Methyl-thiodiphenylamin: Nach A. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 230, 88, (1885).

3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin: Nach NG. Ph. Buu Hoi und NG. Hoàn, J. chem. Soc. 1951 (II), 1834. Mit Verbesserungen.

3-(10-Methylthiodiphenylamin)- β -acrylsäure: Aus Malonsäure und 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin in Pyridin mit einigen Tropfen Piperidin. Hellgelbe Nadeln aus Alkohol oder Nitromethan.

Smp: 225-226° (zersetzt).

Ausbeute: 79%

$C_{16}H_{13}O_2NS$ Ber: C 67,82
Gef: C 68,00

H 4,63%
H 4,79%

B. Farbsalze

Bis-(3-Thiodiphenylamin)-phenyl-carbenium-perchlorat (I)

Aus Thiodiphenylamin, Benzotrichlorid und Phosphoroxychlorid in Chloroform. Grüne Stäbchen und Blättchen aus Aceton. Smp.: 283 - 286°. Ausbeute: 20%. In alkohol. Natronlauge violett, In sauren Lösungsmitteln grüne, in Pyridin violette Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima in Eisessig: 865 m μ , 440 m μ .

$C_{31}H_{21}N_2S_2ClO_4$ Ber: C 63,64 H 3,62 S 10,96%
Gef: C 63,61 H 3,89 S 10,84%

4, 4'-Phenylamino-triphenyl-carbenium-perchlorat (II)

Nach R. Meldola, J. chem. Soc. 41, 193 (1871). Aus Diphenylamin, Benzotrichlorid und wasserfreiem Zinkchlorid. Durch Zugabe von 30-%iger Perchlorsäure zur Eisessiglösung erhält man kupferglänzende, warzenförmige Kristalle.

Smp: 262 - 264⁰ (zersetzt)

In Pyridin grüne, in Alkohol, Eisessig und Aceton blaugrüne Lösungsfarbe. In alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaxima in Eisessig: 633 mμ, 444 mμ.

Bis-[3-(10-Methylthiodiphenylamin)]-phenyl-carbenium-perchlorat (III)

Aus 10-Methylthiodiphenylamin, Benzotrichlorid und Phosphoroxychlorid. Dunkelgrüne Kristalle aus Eisessig.

Smp: über 300⁰

Ausbeute: 30%

In sauren Lösungsmitteln, Nitromethan und Alkohol grüne, in Pyridin violette Lösungsfarbe. In alkoholischer Natronlauge blaurot.

Absorptionsmaxima in Eisessig: 815 mμ, 446 mμ.

$C_{33}H_{25}N_2S_2ClO_4$ Ber: C 64,46 H 4,12 S 10,45%

Gef: C 64,29 H 4,22 S 10,50%

4, 4'-Methylphenylamino-triphenyl-carbenium-perchlorat (IV)

Nach R. Meldola, J. chem. Soc. 41, 193 (1871). Aus Methylthiodiphenylamin, Benzotrichlorid, Phosphoroxychlorid und wasserfreiem Zinkchlorid. Aus Methanol kristallisiert das Perchlorat im kupferfarbenen Kristallen.

Smp: 121 - 125⁰

In Pyridin grüne, in Aceton, Eisessig und Alkohol blaugrüne Lösungsfarbe. In alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaxima in Eisessig: 630 mμ, 436 mμ.

2-[3-(10-Methylthiodiphenylamin)]-benzopyrylium-perchlorat (V)

Aus Methylthiodiphenylamin, Cumarin und wasserfreiem Zinkchlorid in Phosphoroxychlorid. Aus Ameisensäure/Eisessig warzenförmige Kristalle.

Smp: 216 - 217⁰ Ausbeute: 35%

In Aceton und Eisessig blau und grünblau, in Pyridin und alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaximum in Eisessig: 620 m μ

$C_{22}H_{16}ONS ClO_4$	Ber: C 59,82	H 3,62%
	Gef: C 60,72	H 3,76%

4-[3-(10-Methylthiodiphenylamin)]-flavylium-perchlorat (VI)

Aus Methylthiodiphenylamin, Flavon und Phosphoroxychlorid. Blaugrüne Nadeln aus Eisessig.

Smp: 185 - 187⁰

In Aceton und Eisessig blaugrün, in Pyridin und alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaximum in Eisessig: 650 m μ

$C_{28}H_{20}NS ClO_4$	Ber: C 64,95	H 3,86%
	Gef: C 65,11	H 3,95%

2-[3-(10-Methylthiodiphenylamin)]-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (VII)

Aus Diphenyl- α -pyron und 10-Methylthiodiphenylamin in Phosphoroxychlorid. Aus Nitromethan blaue Nadeln.

Smp: 285 - 286⁰ (zersetzt) Ausbeute: 55%

In Aceton, Eisessig und Alkohol blaue, in Pyridin blaugrüne Lösungsfarbe. In alkoholischer Natronlauge orange.

Absorptionsmaximum: 594 m μ (in Eisessig)

$C_{30}H_{22}ONS ClO_4$	Ber: C 66,26	H 4,04%
	Gef: C 66,36	H 4,24%

2-(3-Thiodiphenylamin)-4,6-diphenylpyrylium-perchlorat (VIII)

Aus Diphenyl- α -pyron, Thiodiphenylamin und wasserfreiem Zinkchlorid in Phosphoroxychlorid. Blaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz aus Aceton.

Smp: 292 - 294⁰ (zersetzt) Ausbeute: 48%

In Aceton blaue, in Eisessig und Alkohol blaugrüne Lösungsfarbe. In Pyridin grün und in alkoholischer Natronlauge orangegelb.

Absorptionsmaximum: 650 m μ (in Eisessig)

$C_{29}H_{20}ONS ClO_4$	Ber: C 65,73	H 3,80%
	Gef: C 65,89	H 4,14%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-benzopyrylium] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-Methylthiodiphenylamin und o-Oxybenzalaceton in Eisessig unter Zutropfen von 70-%iger Perchlorsäure. Braunglänzende Stäbchen aus Eisessig/Acetanhydrid.

Smp: 268⁰ (zersetzt)

In Aceton, Eisessig und Alkohol grüne, in Pyridin goldgelbe und in alkoholischer Natronlauge gelbe Lösungsfarbe.

Absorptionsmaximum: 680 m μ (in Eisessig)

C ₂₄ H ₁₈ ONS ClO ₄	Ber: C 61,59	H 3,88%
	Gef: C 61,79	H 3,88%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(4,6-diphenylthiopyrylium)] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyryliumperchlorat mit Natriumacetat in Eisessig. Viereckige, grüne Blättchen aus Eisessig/Acetanhydrid.

Smp: 258⁰ (zersetzt)

In Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin grün, in alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaximum: 652 m μ (in Eisessig)

C ₃₂ H ₂₄ NS ₂ ClO ₄	Ber: C 65,56	H 4,13%
	Gef: C 66,05	H 4,15%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(4,6-diphenylpyrylium)] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-Methylthiodiphenylamin und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat in Acetanhydrid. Dunkle Kristalle aus Eisessig/Acetanhydrid.

Smp: 222 - 225⁰ (zersetzt)

In Eisessig, Alkohol, Aceton und Pyridin grün, in alkoholischer Natronlauge gelb.

Absorptionsmaximum: 635 m μ (in Eisessig)

C ₃₂ H ₂₄ ONS ClO ₄	Ber: C 67,42	H 4,24%
	Gef: C 67,59	H 4,48%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [9-(10-methylacridin)] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 9, 10-Dimethyl-acridinium-methylsulfat in Acetanhydrid/Eisessig. Dunkelviolette Kristalle aus Eisessig.

Smp: 236 - 239⁰ (zersetzt)

In Eisessig, Aceton, Alkohol und Pyridin violettblau bis blau, in alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 510 mμ (in Eisessig)

$C_{29}H_{23}N_2S ClO_4$	Ber: C 65,59	H 4,37%
	Gef: C 65,41	H 4,51%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(1, 3, 3-trimethylindolenin)] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1, 2, 3, 3-Tetramethylindolenin-perchlorat in Acetanhydrid. Gelbglänzende Kristalle aus Alkohol.

Smp: 200 - 203⁰

In Aceton, Eisessig, Pyridin und Alkohol blaurot bis violett, in alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 545 mμ (in Eisessig)

$C_{26}H_{25}N_2S ClO_4$	Ber: C 62,82	H 5,08%
	Gef: C 62,86	H 5,08%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(1, 2-äthylbenzthiazol)] - dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1-Aethyl-2-methylbenzthiazolium-jodid in Acetanhydrid. Aus Aceton goldglänzende Nadeln.

Smp: 125 - 127⁰ (zersetzt)

In Aceton, Alkohol und Pyridin blaurot bis violett. In alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 522 mμ (in Eisessig).

$C_{24}H_{21}N_2S ClO_4$	Ber: C 57,64	H 4,20%
	Gef: C 57,09	H 4,33%
	" C 57,38	H 4,72%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(1-methyl-benzoxazol)] -dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1, 2-Dimethylbenzoxazolium-perchlorat bei 180°. Aus Eisessig dunkelrote Nadeln.

Smp: 250°

In Aceton, Eisessig, Pyridin und Alkohol rot bis blaurot, in alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 502 m μ (in Eisessig)

$C_{23}H_{19}N_2S ClO_4$	Ber: C 58,69	H 4,03%
	Gef: C 58,83	H 4,13%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(1-methylchinaldin)] -dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1, 2-Dimethyl-chinaldinium-methylsulfat bei 150 - 165°. Rote, glänzende Nadeln aus Eisessig.

Smp: 168 - 170° Ausbeute: ca. 30%

In Aceton, Eisessig und Alkohol ist die Lösungsfarbe blaurot, in alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 514 m μ (in Eisessig)

$C_{25}H_{21}N_2S ClO_4$	Ber: C 62,43	H 4,40%
	Gef: C 62,04	H 4,48%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [4-(1-methyl-lepidin)] -dimethin-cyanin-perchlorat

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1, 4-Dimethyl-lepidin-methylsulfat bei 150 - 170°. Blaurote Kristalle aus Eisessig.

Smp: 223 - 225°

In Aceton, Eisessig und Alkohol blaurot, Pyridin violett und alkoholischer Natronlauge hellgelb.

Absorptionsmaximum: 510 m μ (in Eisessig)

$C_{25}H_{21}N_2S ClO_4$	Ber: C 62,43	H 4,40%
	Gef: C 62,28	H 4,38%

C. Merocyanine

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [cyanessigester] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Cyanessigester in Pyridin. Orangefarbene Nadeln aus Alkohol.

Smp: 136⁰ Ausbeute: 90%

In organischen Lösungsmitteln gelbe, in alkoholischer Natronlauge hellgelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure blaurot.

Absorptionsmaximum: 444 mμ (in Alkohol)

$C_{19}H_{16}ON_2S$	Ber: C 67,82	H 4,80%
	Gef: C 67,89	H 4,72%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [α-(4-nitro-benzylcyanid)] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und p-Nitro-benzylcyanid in Pyridin und etwas Piperidin. Braunrote Nadeln aus Nitromethan.

Smp: 238 - 240⁰ Ausbeute: 80%

In organischen Lösungsmitteln gelborange, in alkoholischer Natronlauge blaurote Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure violett.

Absorptionsmaximum: 452 mμ (in Alkohol)

$C_{22}H_{15}O_2N_2S$	Ber: C 68,56	H 3,93%
	Gef: C 68,42	H 3,99%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(3-oxythionaphten)] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Oxythionaphten in Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Borsäure. Rote, prismatische Kristalle aus Eisessig.

Smp: 191 - 193⁰ Ausbeute: 84%

In organischen Lösungsmitteln orangegelbe, in alkalischer Natronlauge gelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure grün.

Absorptionsmaximum: 472 mμ (in Alkohol)

$C_{22}H_{15}ONS$	Ber: C 70,55	H 4,05%
	Gef: C 70,72	H 4,08%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(3-cumaranon)] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Cumaranon in Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Borsäure. Rote Stäbchen aus Benzol/Petroläther.

Smp: 182⁰ Ausbeute: 72%

In organischen Lösungsmitteln gelbe bis orange, in alkoholischer Natronlauge orangegelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure blauviolett.

Absorptionsmaximum: 456 m μ (in Alkohol)

C ₂₂ H ₁₅ ONS	Ber: C 73,92	H 4,24%
	Gef: C 74,16	H 4,33%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [malodinitril] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Malodinitril in Alkohol mit etwas Pyridin. Hellrote Kristalle aus Acetanhydrid.

Smp: 199 - 201⁰ Ausbeute: 68%

In organischen Lösungsmitteln orange, in Eisessig gelbe, in alkoholischer Natronlauge hellgelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure blaurot.

Absorptionsmaximum: 460 m μ (in Alkohol)

C ₁₇ H ₁₁ N ₃ S	Ber: C 70,56	H 3,84%
	Gef: C 70,45	H 3,78%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [5-rhodaninsäure] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Rhodaninsäure bei 120 - 145⁰. Vierkantige, rote Blättchen aus Eisessig.

Smp: 239 - 241⁰ Ausbeute 37,5%

In organischen Lösungsmitteln gelbe bis orangegelbe, in alkoholischer Natronlauge gelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure blaurot.

Absorptionsspektrum: 452 m μ (in Alkohol)

C ₁₇ H ₁₂ ON ₂ S ₃	Ber: C 57,27	H 3,40%
	Gef: C 57,54	H 3,52%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-barbitursäure] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Barbitursäure in Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Borsäure. Dunkelrote Nadeln aus Eisessig oder Alkohol.

Smp: 244 - 246⁰ Ausbeute: 88%

In organischen Lösungsmitteln orange, in alkoholischer Natronlauge hellgelbe Lösungs-

farbe. In konz. Schwefelsäure violettrot.

Absorptionsmaximum: 472 m μ (in Alkohol)

$C_{18}H_{13}O_3N_3S$	Ber: C 61,52	H 3,74%
	Gef: C 61,18	H 3,96%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [4-(1,3,5-phenyl-methyl-pyrazolon)] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Borsäure. Rote, prismatische Stäbchen aus Eisessig.

Smp: 173 - 175⁰ Ausbeute: 89%

In organischen Lösungsmitteln orange bis rote, in alkoholischer Natronlauge hellgelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure blaurot.

Absorptionsmaximum: 472 m μ (in Alkohol)

$C_{24}H_{19}ON_3S$	Ber: C 72,51	H 4,83%
	Gef: C 72,64	H 4,84%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-(1,3-indandion)] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Indandion in Alkohol. Goldglänzende Nadeln aus Acetanhydrid.

Smp: 209 - 211⁰ Ausbeute: 73%

In organischen Lösungsmitteln blautüchtig rote, in alkoholischer Natronlauge gelbe Lösungsfarbe. In konz. Schwefelsäure rotviolett.

Absorptionsmaximum: 488 m μ (in Alkohol)

$C_{23}H_{15}O_2NS$	Ber: C 74,75	H 4,10%
	Gef: C 74,70	H 4,13%

[3-(10-Methylthiodiphenylamin)] - [2-bindon] - monomethin-merocyanin

Aus 3-Formyl-10-methylthiodiphenylamin und Bindon in Acetanhydrid mit etwas Borsäure. Nadeln mit gelbem Oberflächenglanz aus Benzol.

Smp: 254 - 255⁰ Ausbeute: quantitativ

In Aceton, Pyridin und Eisessig wenig mit violetter Farbe löslich. In Benzol, Nitrobenzol und Chlorbenzol blau, in konz. Schwefelsäure goldgelb.

Absorptionsmaximum: 582 m μ (in Benzol)

$C_{32}H_{19}O_3NS$	Ber: C 77,24	H 3,85%
	Gef: C 77,00	H 3,88%

Literaturverzeichnis

- (1) R. Wizinger, "Organische Farbstoffe", Dümmlers Verlag Berlin, Bonn (1933).
- (2) G.N. Lewis, J.Amer.chem.Soc. 67, 770 - 775, (1945).
- (3) G.N. Lewis und M. Calvin, Chem.Rev. 25, 273, (1939).
- (4) R. Hahn, Dissertation, Basel (1958).
- (5) H. Kuhn, Chimia (Zürich) 4, 203, (1950).
Helv. 34, 2341 (1951).
Helv. 36, 1597 (1953).
- (6) R. Meyer und O. Fischer, Ber.deutsch. chem.Ges. 46, 86, (1913).
- (7) F. Kehrmann und H. Goldstein, Helv. 4, 26, (1921).
- (8) R. Wizinger und S. Chatterjee, Helv. 25, 316 (1952).
- (9) G. W. Wheland, "Resonance in organic Chemistry", 295.
John Wiley and Sons, inc., New York (1955).
- (10) L. G. S. Brooker und H. Sprague, J.Amer.chem.Soc. 64, 199 (1942).
- (11) Privatmitteilung von R. Wizinger und L. Soder.
- (12) NG. Ph. Buu Hoi und NG. Hoân, J.chem.Soc. 1951 (II), 1834.
- (13) L.G.S. Brooker und Mitarbeiter, J.Amer.chem.Soc. 64, 199 (1942).
- (14) L. G. S. Brooker, "Frontiers in Chemistry", 3, 63 ff.
- (15) R. Wizinger, D.R.P. 630910, Klasse 22e, Gr. 702, 22eW (3.9.30).
- (16) L.G.S. Brooker, J.Amer.chem.Soc. 73, 5332 (1951).

Curriculum vitae

Am 5. Juli 1930 wurde ich, Heinz Rembold, in Säckingen/Rh. als Sohn des Diplom Ingenieurs Willy Rembold und seiner Ehefrau Gertrud, geborene Ströhlin, geboren. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule trat ich 1941 als Schüler in das Realgymnasium in Säckingen ein. Nach Absolvierung der Klassen Sexta bis Oberprima legte ich im Frühjahr 1950 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1950/51 begann ich mein Studium in Chemie an der Universität Basel. Als Nebenfächer belegte ich physikalische Chemie, Mineralogie und Nationalökonomie. Im Wintersemester 1955/56 begann ich mit vorliegender Arbeit, welche ich im Frühjahr 1958 abschloss.

